Untersuchungen über Trichlorvinyl-ketone und verwandte Verbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Hans-Joachim Becker
geboren am 20. 4. 1922 in Breslau

WÜRZBURG 1956

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Dissertation ist in ihren wesentlichen Ergebnissen niedergelegt in „Justus Liebigs Annalen der Chemie", Band 597, S. 214 (1955), unter dem Titel:

„Untersuchungen zur β-Chlor-Aktivität von hochchlorierten, α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen".

Dieser Sonderdruck liegt hier vor.

Sonderdruck
aus
„Justus Liebigs Annalen der Chemie“
Band 597, Heft 3, Seiten 214—226
Verlag Chemie, G. m. b. H., Weinheim/Bergstr.

Untersuchungen zur β-Chlor-Aktivität von hochchlorierten α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen

I. Mitteilung Kondensationen mit Anilin und Phenylhydrazin

Von *Alfred Roedig* und *Hans-Joachim Becker*

Tag der mündl. Prüfung:
2. März. 1956

Untersuchungen zur β-Chlor-Aktivität von hochchlorierten α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen

I. Mitteilung Kondensationen mit Anilin und Phenylhydrazin

Von *Alfred Roedig* und *Hans-Joachim Becker**)

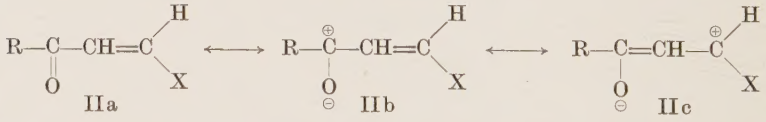
Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingelaufen am 5. Dezember 1955)

Bekanntlich ist die nucleophile Substitution von unmittelbar am doppelt gebundenen Kohlenstoff stehenden Halogenatomen erschwert, eine Erscheinung, für die man u. a. die Mesomerie der Vinylhalogenide verantwortlich gemacht hat, welche die Kohlenstoff-Halogenbindung festigt[1]).

Ia Ib

Diese Verhältnisse sollten jedoch eine starke Abschwächung erfahren, wenn in die β-Stellung zum Halogenatom eine Gruppe mit —E-Effekt, z. B. eine Carbonylgruppe, eintritt. In diesem Fall läßt



IIa IIb IIc

sich eine zusätzliche Mesomeriebeteiligung der Grenzformeln IIa ⟷ IIb ⟷ IIc voraussehen, die den Angriff nucleophiler Reagenzien an dem Haftkohlenstoffatom des Halogens erleichtert.

Im Anschluß an unsere Feststellungen am Trichlor-acrolein, das sich mit Dimedon unter Abspaltung von 2 Mol Chlorwasserstoff kondensiert[2]), und einigen diesbezüglichen, bisher wenig beachteten und theoretisch nicht gedeuteten Beobachtungen der älteren Literatur haben wir uns eingehend mit der Frage der Chloraktivität von hochchlorierten α, β-ungesättigten Carbonylverbindungen befaßt

---

*) Teilauszug der Dissertation H. J. Becker, Würzburg 1956.

[1]) J. F. Bunnet u. R. E. Zahler, Chem. Reviews **49**, 297 (1951); siehe auch B. Eistert, Chemismus und Konstitution, Stuttgart (1948), S. 51 u. 130.

[2]) A. Roedig u. E. Degener, Chem. Ber. **86**, 1473 (1953).

und berichten nachfolgend zunächst über die Umsetzungen von Trichlor-acrolein und einigen hochchlorierten Vinylketonen mit Anilin und Phenylhydrazin, welche die Bedeutung des oben angeführten Effektes klar erkennen lassen[3]).

Ältere hierher gehörige Beobachtungen sind vor allem an β-chlorsubstituierten, α, β-ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Estern gemacht worden, welche das β-Chloratom unter bestimmten Bedingungen gegen die Gruppen —OR,—SR,—C_6H_5,—$SO_2C_6H_5$ und —SO_3H austauschen[4]). Einfache Vinylchloride und α-chlorsubstituierte, α,β-ungesättigte Säuren werden in der Regel nur von den sehr reaktionsfähigen Mercaptiden unter Verdrängung von Chlor angegriffen[5]).

Die zahlreichen neueren Arbeiten russischer Autoren über die teilweise mit Ringschlüssen verbundenen Austauschreaktionen von β-Chlorvinyl-ketonen, die nur in Referaten zugänglich sind[6]), sind uns erst im Verlaufe unserer Untersuchungen bekannt geworden.

Hochchlorierte α, β-ungesättigte Carbonylverbindungen bieten einen besonderen Anreiz zur Bearbeitung dieses Problems, weil die Tendenz zum nucleophilen Halogenaustausch gegenüber der der einfach chlorsubstituierten Verbindungen deutlich gesteigert ist. So reagiert der Trichlor-acrylsäure-äthylester leichter als der β-Chlor-crotonsäureester mit Natriumäthylat unter Ersatz beider Chloratome durch Äthoxy-Gruppen[7]).

Speziell für die große Leichtigkeit der Umsetzung mit Anilin gibt es zahlreiche Beispiele bei zyklischen, ungesättigten Polychlorketonen, in denen die Stellung der reaktionsfähigen Chloratome größtenteils unaufgeklärt ist[8]). Ferner hat H. J. Prins vor kurzem über die Reaktion von zwei hochchlorierten Vinylketonen mit Anilin berichtet, wobei er aus Analogiegründen einen Eintritt der Anilinreste in die β-Stellung annimmt und diesen im Gegensatz zu

---

[3]) Siehe hierzu auch D. E. Jones u. C. A. Vernon, Nature **176**, 791 (1955).

[4]) R. Friedrich, Liebigs Ann. Chem. **219**, 346 (1883); W. Autenrieth, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 1531 (1887), **29**, 1639 (1896); Liebigs Ann. Chem. **259**, 332 (1890); H. J. Backer u. A. E. Beute, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 523, 551 (1935); H. Scheibler u. J. Voß, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 382 (1920); C. F. Koelsch, H. Hochmann u. D. C. Le Claire, J. Amer. chem. Soc. **65**, 59 (1943).

[5]) W. Autenrieth, Liebigs Ann. Chem. **254**, 222 (1889); J. Loevenich, J. Losen u. A. Dierichs, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 950 (1927).

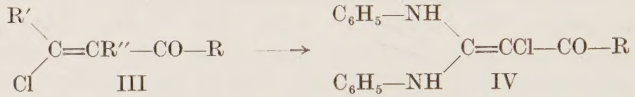
[6]) A. N. Nessmejanow, N. K. Kotschetkow u. a., Chem. Zbl. **1951**, I, 3035, II, 2311; **1952**, 2327, 6368, 7489; **1953**, 2122, 4199, 5007; **1954**, 7859, 9280, C. A. **49**, 2308, 3953 (1955); A. Ya. Yakubovich u. E. N. Merkulova, C. A. **41**, 91 (1947).

[7]) P. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. **297**, 318 (1897).

[8]) A. Roedig, Liebigs Ann. Chem. **574**, 171 (1950); dort Hinweise auf die ältere Literatur.

unserer Auffassung durch eine primäre Anlagerung an die CO-Gruppe mit nachfolgender Allylumlagerung zu erklären versucht[9]).

Unsere Versuche wurden an den β, β-dichlorsubstituierten, a, β-ungesättigten Carbonylverbindungen IIIa—d (R′=R″=Cl) ausgeführt, über deren Darstellung bereits in anderem Zusammenhang berichtet wurde[10]). Die Ketone IIIa—c reagieren mit Anilin in



III IV

a) R= —$CHCl_2$; b) R= —$CCl=CCl_2$; c) R= —$CCl_2—CCl_3$; d) R= —H;

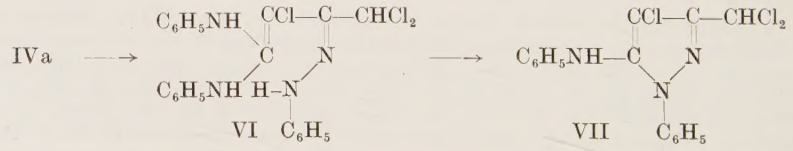
Äther bereits bei Raumtemperatur rasch unter Ersatz von zwei Chloratomen durch Anilinreste. Eine analoge Umsetzung mit o-Phenylendiamin wurde am 1-H-Pentachlor-buten-(3)-on-(2) (IIIa) herbeigeführt. Daß sich die reaktiven Chloratome in der β-Stellung zur CO-Gruppe befinden, wurde für das von IIIa abgeleitete Anilinderivat IVa durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bewiesen, indem N,N′-Diphenyl-harnstoff als Abbauprodukt gefunden wurde.

Beim Perchlor-pentadien-(1,4)-on-(3) (IIIb) werden von den vier β-Chloratomen nur zwei durch Anilin ersetzt. Mit Kaliumpermanganat konnte im Gegensatz zu IVa kein definiertes Spaltprodukt erfaßt werden, was eher durch Formel V als durch IVb verständlich ist.

$$C_6H_5—NH—CCl=CCl—CO—CCl=CCl—NH—C_6H_5$$

V

Zu einem bemerkenswerten Ergebnis führt die weitere Umsetzung des β, β-Dianilino-ketons IVa mit Phenylhydrazin in Eisessig. Indem sich aus dem primär gebildeten Phenylhydrazon VI Anilin abspaltet, entsteht das Pyrazolderivat VII.

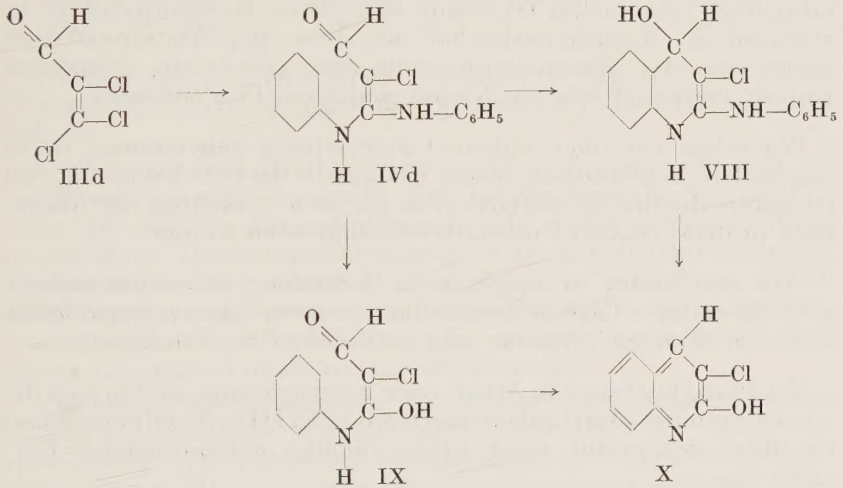


Eine dem weitgehend entsprechende Reaktion ist neuerdings beim 1-(β-Naphthoxy)-buten-(1)-on-(3) beschrieben worden, das mit p-Nitro-phenylhydrazin unter Austritt von β-Naphthol den

[9]) H. J. Prins u. H. G. Haring, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **73**, 479 (1954).
[10]) A. Roedig u. H. J. Becker, Chem. Ber. im Druck.

Pyrazolringschluß erleidet[11]). Weiterhin deuten neue Untersuchungen an β-Amino-vinyl-ketonen[12]) sowie das kürzlich bekannt gewordene Verhalten von 1-Methoxy-buten-(1)-on-(3) gegenüber Cyanacetamid und Guanidin[13]) darauf hin, daß die Bereitschaft zum nucleophilen Austausch von in β-Stellung befindlichen anionoiden Gruppen bei α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen eine allgemeine Erscheinung ist, die keineswegs auf die Halogene beschränkt bleibt. Diese Fähigkeit bleibt auch beim Ersatz der C=O-Bindung durch die C=N-Gruppe erhalten, erlischt jedoch, sobald die für den Mesomerieeffekt IIb ⟷ IIc unerläßliche Doppelbindung z. B. durch Acetalisierung aufgehoben ist.

Trichlor-acrolein (IIId), nicht aber Trichlor-acrolein-diäthylacetal, reagiert mit primären aromatischen Aminen in Ätherlösung glatt unter Abspaltung von 2 Mol Chlorwasserstoff. Wir vermuteten zunächst, daß in dem Kondensationsprodukt mit Anilin $C_{15}H_{13}ON_2Cl$ das analog der bekannten Skraupschen Chinolin-Synthese gebildete Dihydrochinolin-Derivat VIII vorliegen könnte. Dies er-



scheint jedoch schon in Anbetracht der Leichtigkeit, mit der der Stoff mit Phenylhydrazin in Eisessig reagiert, als nicht sehr wahrscheinlich. Sehr aufschlußreich war die Behandlung des Anilin-Derivates mit konz. Schwefelsäure bei 100—110°, die zu dem

[11]) A. N. Nessmejanow, N. K. Kotschetkow u. M. I. Rybinskaja, C. A. **49**, 9634 (1955).
[12]) N. K. Kotschetkow, C. A. **49**, 6090 (1955).
[13]) W. Franke u. R. Kraft, Angew. Chem. **67**, 395 (1955).

bekannten 2-Oxy-3-chlor-chinolin[14]) (X) führte, welches durch Umwandlung in 2,3-Dichlor-chinolin und Vergleich mit den Präparaten anderer Herkunft einwandfrei als solches erkannt wurde.

Der Austausch eines Anilinrestes gegen die Hydroxylgruppe unter der Wirkung der Schwefelsäure ist theoretisch viel besser verständlich, wenn er, nicht IVd → VIII → X, sondern IVd → IX → X folgend, vor dem Ringschluß eingetreten ist.

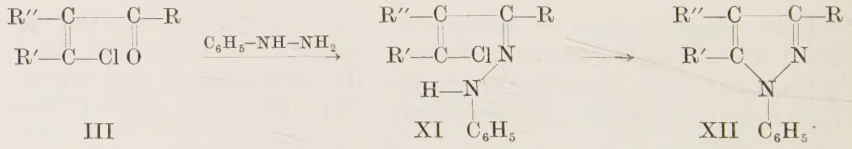
Eine hübsche Parallele dazu findet sich in einer neueren Arbeit von M. Julia[15]), der aus dem Anil des 1-Anilino-buten-(1)-on-(3) mit konz. Schwefelsäure Chinaldin erhielt.

Sehr eigenartig ist allerdings das Ergebnis der Permanganatoxydation, die bei dem Anilinderivat des Trichlor-acroleins IVd nicht wie bei dem des 1-H-Pentachlor-buten-(3)-on-(2) (IVa) N,N'-Diphenyl-harnstoff, sondern Oxalsäure-dianilid zu Tage förderte. Zu bedenken ist, daß die Abbauprodukte in beiden Fällen nur in geringer Menge faßbar sind und daß bei IVd im Gegensatz zu IVa tatsächlich intermediär Oxalsäure bzw. deren Halbsäurechlorid zu erwarten ist. Möglicherweise hat sich dieses der Weiteroxydation durch eine Art Umamidierung mit dem gleichzeitig gebildeten Diphenylharnstoff bzw. noch unverändertem IVd entzogen.

Wir sehen uns ohne nähere Untersuchung außerstande, dafür eine andere Erklärung zu geben. Keinesfalls darf die Isolierung von Oxalsäure-dianilid als ein Kriterium für die α, β-Stellung der Anilinreste in dem Trichloracroleinderivat angesehen werden.

Wie mit Anilin so reagieren in β-Stellung chlorsubstituierte, α, β-ungesättigte Carbonylverbindungen mehr oder weniger leicht auch mit anderen primären und sekundären Stickstoffbasen.

Mit Phenylhydrazin in Äther- oder Eisessiglösung setzten sich die von uns untersuchten Carbonylverbindungen III a—h teilweise schon bei Raumtemperatur rasch unter Bildung entsprechender Pyrazole um.



III XI XII

[14]) P. Friedländer u. H. Ostermaier, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 336 (1882); P. Friedländer u. A. Weinberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 2680 (1882).

[15]) M. Julia, Ann. chim. France (12), **5**, 595 (1950).

Dabei waren die notwendigen Reaktionszeiten und Temperaturen sowie die erzielten Ausbeuten in nicht unerheblichem Maße insbesondere von der Natur des Restes R abhängig. Regelmäßig scheint die Pyrazolbildung um so glatter vor sich zu gehen, je höher halogeniert das Ausgangsketon ist.

Tab. 1

Ausgangsprodukt	R	R′	R″	Lös. Mittel	Reakt.-Produkt	Ausbeute in %
IIIa	$-CHCl_2$	Cl	Cl	Äther	XIIa	52,4
IIIb	$-CCl=CCl_2$	Cl	Cl	„	XIIb	51,4
IIIc	$-CCl_2-CCl_3$	Cl	Cl	„	XV	78,6
IIId	—H	Cl	Cl	Eisessig (siedend)	XIId	4,2
IIIe	$-C_6H_5$	Cl	Cl	Äther	XIIe	15,0
IIIf	$-CH_3$	Cl	H	Eisessig (siedend)	XIIf	71,7
IIIg	$-CHCl_2$	H	Cl	Äther	XIIg	38,0
IIIh	$-CCl_3$	H	H	„	XIIh	61,2

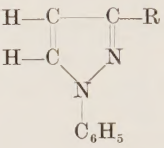
Werden die hochchlorierten Gruppen R durch Phenyl oder Wasserstoff ersetzt, so nimmt die Tendenz zur Pyrazolbildung deutlich ab.

Trichlor-acrolein (IIId) bildet ein Phenylhydrazon[16]) und ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon[17]). Nur bei längerem Kochen in Eisessig läßt sich die Pyrazolbildung in sehr unbefriedigender Weise herbeiführen. Dementsprechend reagiert der Aldehyd mit Hydrazin, Hydroxylamin und Acetamid sowie mit dem neuerdings als Aldehydreagenz empfohlenen 1,2-Dianilino-äthan[17a]) nur an der Carbonylgruppe. Eine Reaktion an den β-Chloratomen konnte mit diesen Reagenzien nicht herbeigeführt werden.

Um unsere Auffassung über den Verlauf der Kondensation von β-Chlor-vinyl-ketonen mit Phenylhydrazin III → XI → XII entsprechend zu erhärten, haben wir ausgehend vom β, β-Dichlor-vinyl-methyl-keton (IIIf) die Synthese des bereits auf anderem Wege dargestellten 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazols[18]) (XIIf) angestrebt. Das erhaltene farblose Öl stimmte im Siedepunkt und Brechungsindex mit dem beschriebenen Produkt gut überein. Um ganz sicher zu gehen, haben wir es noch mit Salpetersäure in das gleichfalls bekannte p-Nitro-Derivat übergeführt.

[16]) H. J. Prins, J. prakt. Chem. (2), **89**, 419 (1914).
[17]) A. Roedig u. K. Kiepert, Liebigs Ann. Chem. **593**, 69 (1955).
[17a]) H. W. Wanzlick u. W. Löchel, Ber. dtsch. chem. Ges. **86**, 1465 (1953).
[18]) A. Michaelis u. H. Behn, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2595 (1900).

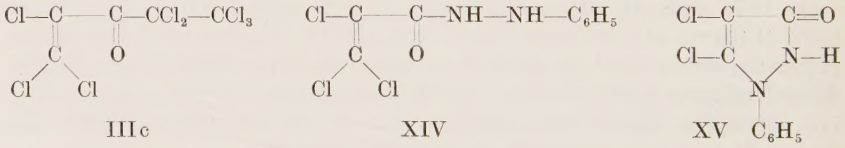
Ferner haben wir das aus 1,4,4,4-Tetrachlor-buten-(1)-on-(3) (IIIh) gewonnene 1-Phenyl-3-trichlormethyl-pyrazol (XIIh) in die seit langem bekannte 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (XIIIa) bzw. deren Methylester[19]) umgewandelt. Der Methylester wird sehr leicht schon beim Umkristallisieren des Pyrazols in Methanol gebildet.



XIIh R = —CCl_3
XIIIa R = —COOH

Wir glauben daher, auf weitere Konstitutionsbeweise für die von uns dargestellten Produkte XIIa,b,d,e und g beruhigt verzichten zu können.

Zu einem nicht vorauszusehenden Ergebnis führte nur die Kondensation von Perchlor-penten-(1)-on-(3) (IIIc) mit Phenylhydrazin. Auffällig war an dem Reaktionsprodukt der hohe Schmp. (249 bis 250°) und die Löslichkeit der neutral reagierenden Substanz in verd. wäßriger Natronlauge, aus der sie sich mit Säure unverändert fällen ließ. Diese Eigenschaften sind typisch für ein Pyrazolon-Derivat. Vermutlich bewirkt das Phenylhydrazin primär eine Haloformspaltung zu Trichlor-acrylsäure-phenylhydrazid (XIV), das dann den Ringschluß zum 1-Phenyl-4,5-dichlor-pyrazolon-(3) (XV) erfährt.



IIIc XIV XV

Die β-Chloraktivität von α, β-ungesättigten Carbonylverbindungen ermöglicht im Zusammenwirken mit der Kondensationsfähigkeit der Carbonylgruppe ganz allgemein die gleichen heterozyklischen Ringsynthesen, wie sie sich sonst ausgehend von den 1,3-Dicarbonylverbindungen bieten. Speziell hochchlorierte Vinylketone eröffnen einen einfachen direkten Weg zu kern- und seitenketten-chlorierten Produkten mit definierter Stellung der Halogenatome.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Gewährung von Sachbeihilfen sowie den Farbenfabriken Bayer AG Leverkusen für die großzügige Unterstützung mit Chemikalien.

[19]) L. Claisen u. R. Roosen, Liebigs Ann. Chem. **278**, 277 (1894).

Beschreibung der Versuche*)

1,1-Dianilino-2,4,4-trichlor-buten-(1)-on-(3) (IVa)

22,4 g (0,1 Mol) 1-H-Pentachlor-buten-(3)-on-(2)[10] (IIIa) wurden in 200 ccm Äther gelöst und unter Rühren und Eiskühlung langsam mit 37,2 g (0,4 Mol) Anilin in 50 ccm Äther versetzt. Nach wenigen Minuten begann sich aus der dunkelrot gewordenen Lösung ein flockiger Niederschlag abzuscheiden. Nach mehrstündigem Stehen wurde der dicke, etwas klebrige Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen, bis er nur noch schwach rötlich war. Anschließend wurde das Anilinhydrochlorid mit Wasser herausgelöst und das zurückbleibende Reaktionsprodukt im Exsikkator getrocknet. Das Anilinderivat ist in Äther und kaltem Benzin fast unlöslich, in Benzol, Methanol und Essigester löslich, sehr gut löslich in Chloroform. Zur Reinigung wird in heißem Chloroform gelöst und mit $^1/_2$—$^3/_4$ Vol. Benzin versetzt. Beim Abkühlen kristallisieren grünlich gelbe Nadeln aus, die bei 168° unter Zersetzung und Braunfärbung schmelzen. Ausbeute 22,5 g, 65,7% d. Th.

$C_{16}H_{13}ON_2Cl_3$ (354,64)	Ber.	C 54,03	H 3,68	N 7,88
	Gef.	» 54,13	» 3,82	» 7,80

Anilinderivat des Perchlor-pentadien-(1,4)-on-(3) (IVb oder V)

14,5 g Perchlor-pentadien-(1,4)-on-(3)[10] (IIIb) wurden in 150 ccm Äther wie vorher mit 14 g Anilin umgesetzt und mehrere Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Bei gleichartiger Aufarbeitung wurden 9,3 g hellrote, teilweise von Harz durchsetzte Kristalle erhalten. Nach Reinigung mit Chloroform-Benzin schmolzen die fast farblosen Nadeln bei 172,5° (Zers.). Die Ätherlösung enthielt noch 1,4 g des gleichen Produktes. Ausbeute 53% d. Th.

$C_{17}H_{12}ON_2Cl_4$ (402,11)	Ber.	C 50,78	H 3,01	N 6,97	Cl 35,27
	Gef.	» 50,87	» 3,15	» 7,36	» 35,49

1,1-Dianilino-perchlor-penten-(1)-on-(3) (IVc)

7,2 g Perchlor-penten-(1)-on-(3)[10] (IIIc) in 50 ccm Äther und 7,5 g Anilin ergaben 7,7 g Rohprodukt. Schwach grünlich-gelbe Kristalle, Schmp. 173° (Zers.). Ausbeute 81,4% d. Th.

$C_{17}H_{12}ON_2Cl_6$ (473,02)	Ber.	C 43,16	H 2,56	N 5,92
	Gef.	» 43,23	» 2,65	» 6,29

1,1-(N,N'-o-Phenylendiamino-)2,4,4-trichlor-buten-(1)-on-(3)

2,4 g 1-H-Pentachlor-buten-(3)-on-(2) (IIIa) in 100 ccm Äther wurden mit 2 g o-Phenylendiamin in 50 ccm Äther unter Umschütteln vermischt. Sogleich trat Trübung und Niederschlagsbildung ein. Man ließ über Nacht stehen und erhitzte anschließend noch eine Stunde im Wasserbad auf 40°. Nach üblicher Aufarbeitung und Umkristallisation aus Methanol wurden 0,7 g aus dem Niederschlag und 0,4 g aus der Ätherlösung in Form farbloser Nadeln vom Zersp. 171° erhalten.

$C_{10}H_7ON_2Cl_3$ (277,54)	Ber.	C 43,27	H 2,54	N 10,09
	Gef.	» 43,45	» 2,65	» 10,12; 9,88

*) Unter teilweiser experimenteller Mitarbeit von Norbert Fugmann u. Siegfried Schoedel; in den präparativen Vorschriften durch (F) bzw. (Sch) gekennzeichnet.

Oxydativer Abbau von 1-Dianilino-2,4,4-trichlor-buten-(1)-on-(3) (IVa)

5 g Keton IVa wurden in 150 ccm mit Kaliumpermanganat vorbehandeltem Aceton gelöst und unter kräftigem Schütteln und Kühlen mit Eiswasser mit gepulvertem Kaliumpermanganat in kleinen Portionen versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Anschließend wurde mit Wasser verdünnt und das restliche Permanganat sowie der ausgeschiedene Braunstein mit schwefliger Säure reduziert. Aus dieser Lösung schieden sich beim Stehen 0,4 g fast farblose Kristalle ab, die aus Methanol umkristallisiert den Schmp. 239° besaßen. Der Mischschmp. mit N,N'-Diphenylharnstoff (239,5° [20])) ergab keine Depression.

1-Phenyl-3-dichlormethyl-4-chlor-5-anilino-pyrazol (VII)

3 g 1,1-Dianilino-2,4,4-trichlor-buten-(1)-on-(3) (IVa) wurden unter Erwärmung auf etwa 70° in Eisessig gelöst und 1,5 g Phenylhydrazin zu der warmen Lösung hinzugefügt. Sofort trat eine intensive Blutrotfärbung ein. Nach 20 Min. Stehen wurde mit Wasser auf das dreifache Volumen verdünnt. Im Eisschrank schieden sich 1,2 g gelbbraune Kristalle aus, die aus Methanol, dem etwas Wasser zugesetzt war, umkristallisiert, in Form von fast farblosen Nadeln vom Schmp. 138—139° anfielen. Ausbeute 40% d. Th.

$C_{16}H_{12}N_3Cl_3$ (352,65)	Ber.	C 54,49	H 3,43	N 11,92	Cl 30,16
	Gef.	» 54,70	» 3,62	» 11,68	» 29,87

β,β-*Dianilino-α-chlor-acrolein* (IVd) (F)

a) In Eisessig: 10 g Trichlor-acrolein[2]) (IIId) wurden in 50 ccm Eisessig gelöst. Bei Zimmertemperatur gab man unter Umschütteln 11,7 g frisch dest. Anilin auf einmal zu. Die Reaktionsmischung erwärmte sich dabei und nahm eine rote Färbung an. Die Temperatur wurde eine Stunde lang zwischen 30—37° gehalten. Anschließend wurde auf 10° abgekühlt und vorsichtig unter ständigem Rühren tropfenweise Wasser zugesetzt, bis sich das Reaktionsprodukt in gelbbraunen Blättchen abgeschieden hatte. Ausbeute 10,6 g. Durch Umkristallisation aus 60-proc. Methanol wurden farblose Blättchen vom Schmp. 169° erhalten.

b) In Salzsäure: 2,3 g Anilin wurden in 30 ccm 2n-Salzsäure mit 2 g Trichlor-acrolein (IIId) bei 60—80° kräftig gerührt. Nach einigen Min. begannen sich schwach gelbe Kristallblättchen abzuscheiden. Ausbeute 1,5 g.

$C_{15}H_{13}ON_2Cl$ (272,7)	Ber.	C 66,03	H 4,80	Cl 13,00
	Gef.	» 66,25	» 5,03	» 12,23

Oxydativer Abbau von β,β-Dianilino-α-chlor-acrolein (IVd)

10 g Dianilino-Keton IVd wurden in der für IVa oben beschriebenen Weise oxydiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol wurden 1,8 g farblose Blättchen vom Schmp. 247° erhalten. Der Mischschmp. mit Oxalsäuredianilid zeigte keine Depression (247° [21])).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ (240,25)	Ber. N 11,66	Gef. N 11,63

[20]) C. Graebe u. S. Rostovzeff, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2750 (1902).
[21]) C. A. Bischoff u. P. Walden, Liebigs Ann. Chem. **279**, 59 (1894).

β,β-Di-p-nitranilino-α-chlor-acrolein (F)

Zu einer Lösung von 1,8 g p-Nitranilin in 30 ccm Eisessig wurden unter Umschütteln 1,6 g Trichlor-acrolein (III d) zugegeben. Nach kurzer Zeit schied sich das in Eisessig schwerlösliche Reaktionsprodukt in gelben, rosettenförmig wachsenden Nadeln ab. Verunreinigungen können durch Umkristallisation aus viel Chlorbenzol entfernt werden. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist das Produkt sehr schwer löslich, Schmp. 285° (Zers.).

$C_{15}H_{11}O_5N_4Cl$ (373,0) Ber. Cl 9,78 Gef. Cl 9,52

2-Oxy-3-chlor-chinolin (X)

1,0 g β,β-Dianilino-α-chlor-acrolein (IV d) wurden in 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, wobei sich die Mischung erwärmte, und 20 Min. auf 100–110° erhitzt. Beim Verdünnen mit Eiswasser schieden sich 0,4 g eines hellbraunen, amorphen Niederschlages ab. Schmp. nach Umkristallisieren aus Methanol 246—248° statt 241–242°. Der Mischschmp. mit einem aus 2,3-Dichlor-chinolin hergestellten Präparat[14]) ergab keine Depression.

C_9H_6ONCl (179,60) Ber. C 60,18 H 3,37 N 7,80
Gef. » 60,10 » 3,65 N 7,80

2,3-Dichlor-chinolin

1,7 g 2-Oxy-3-chlor-chinolin (X) wurden mit 12 g Phosphorpentachlorid gut verrieben, mit etwas Phosphoroxychlorid angeteigt und 4 Stunden im Ölbad auf 160—165° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit Eiswasser zersetzt und der Niederschlag aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 1,7 g farblose Blättchen vom Schmp. 103—105° statt 104–105°. Der Mischschmp. mit einem aus 2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin hergestellten Präparat[22]) ergab keine Depression.

Trichlor-acrolein-oxim[23]) (F)

Zu einer Mischung von 1,6 g Trichlor-acrolein (III d) in 1 ccm Eisessig wurden 0,7 g Hydroxylamin-hydrochlorid unter Zusatz von 8,2 g Natriumacetat gelöst in 2 ccm Eisessig zugegeben. Anschließend wurde 30 Min. auf 40° erwärmt, warm vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und nach Zusatz von 0,5 ccm Wasser auf 10° abgekühlt. 1,2 g farblose Nadeln vom Schmp. 136° aus Methanol (subl. Produkt).

C_3HONCl_3 (174,42) Ber. Cl 60,98 Gef. Cl 60,55

Trichlor-acrolein-hydrazon (F)

10 g Hydrazinhydrat wurden in 30 ccm Eisessig gelöst. Die Lösung wurde zum Sieden erwärmt und 2 g Trichlor-acrolein (III d) so langsam unter gutem Rühren zugetropft, daß sich die Reaktionsmischung nur schwach gelb färbte. In der Kälte schieden sich fast farblose Kristalle ab. Durch vorsichtigen Wasserzusatz wurde die Kristallisation vervollständigt. Die Reinigung der Substanz erfolgte durch Sublimation i. V. bei 0,04 mm und 110°. 1,4 g farblose Kristallblättchen vom Schmp. 101°.

$C_3H_3N_2Cl_3$ (173,4) Ber. Cl 61,33 Gef. Cl 61,26

---

[22]) A. Baeyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1320 (1879).

[23]) Das Produkt wurde von H. J. Prins (loc. cit.) nur kurz und ohne Angabe einer Elementaranalyse beschrieben.

2-Trichlorvinyl-1,3-diphenyl-2,3,4,5-tetrahydro-imidazol (Sch)

3,18 g (0,015 Mol) 1,2-Dianilino-äthan wurden in 80 ccm heißem Methanol gelöst und mit 2,3 g (0,015 Mol) Trichlor-acrolein (IIId) in 3 ccm Eisessig versetzt. Die filtrierte Lösung wurde noch 5 Min. zum gelinden Sieden erhitzt und zwei Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Der dabei gebildete Niederschlag wurde aus 60 ccm Methanol umkristallisiert; 2,4 g weiße, in Büscheln angeordnete Nadeln, 50% d. Th., Schmp. 117°. Leicht löslich in Dioxan, CCl_4, Benzol und Tetrahydrofuran; nicht sublimierbar; die Substanz löst sich nicht beim Schütteln in verd. Salzsäure.

$C_{17}H_{15}N_2Cl_3$ (353,67)	Ber.	C 57,72	H 4,27	Cl 30,07	N 7,92
	Gef.	» 57,66	» 3,98	Cl 29,83	N 8,07

Kondensationsprodukt aus Trichlor-acrolein und Acetamid (F)

5 g Trichlor-acrolein (IIId) wurden mit 30 g Acetamid auf dem Drahtnetz bis zur Schmelze erwärmt und die Reaktion durch vorsichtiges Erhitzen in Gang gebracht. Sobald sich die Flüssigkeit dunkel zu färben beginnt und Gasblasen aufsteigen, muß die Flamme entfernt werden, da sonst die Reaktion zu heftig wird und Zersetzung eintritt. Beim Abkühlen erstarrte die Masse zu einem Kristallbrei. Nach Versetzen mit 15 ccm Methanol, Absaugen und Waschen mit kaltem Methanol wurden 5,5 g farblose Nadeln erhalten, die sich aus viel heißem Wasser oder 50-proc. Methanol umkristallisieren ließen. Schmp. 210° (Zers.).

$C_7H_9O_2Cl_3$ (259,5)	Ber.	C 32,39	H 3,50	Cl 40,99
	Gef.	» 32,34	» 3,44	» 41,68

Trichlor-acrolein-phenylhydrazon (F)[23])

Zu einer Mischung von 1,6 g Trichlor-acrolein (IIId) und 1 ccm Eisessig wurden 1,1 g Phenylhydrazin in 2 ccm Eisessig zugesetzt. Nach 30minütigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden 0,8 ccm Wasser tropfenweise zugegeben. Dabei schieden sich 1,3 g braune Kristalle ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol hellgelb wurden und den Schmp. 98° besaßen.

$C_9H_7N_2Cl_3$ (249,53)	Ber.	Cl 42,63	Gef.	Cl 42,71

1-Phenyl-4,5-dichlor-pyrazol (XIId)

16 g Trichlor-acrolein (IIId) wurden in 70 ccm Eisessig mit 21,6 g Phenylhydrazin vier Stunden am Rückfluß gekocht und die dunkle, von festem Produkt durchsetzte Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem gelben Destillat konnten 0,9 g Pyrazol vom Sdp. 87°/0,45 erhalten werden. Schmp. nach Umkristallisation aus Methanol 44—46° statt 48°[24]).

1-Phenyl-3-dichlormethyl-4,5,-dichlor-pyrazol (XIIa)

Zu 24,2 g (0,1 Mol) 1-H-Pentachlor-buten-(3)-on-(2) (IIIa) in 200 ccm Äther wurden unter Rühren 21,6 g (0,2 Mol) Phenylhydrazin in 50 ccm Äther tropfenweise zugefügt. Die Lösung erwärmt sich unter tiefer Dunkelrotfärbung so stark, daß gekühlt werden muß. Nach mehrstündigem Stehen wird das abgeschiedene Phenylhydrazinhydrochlorid mit Wasser in Lösung gebracht, die ätherische Lösung mit 2n-Schwefelsäure gewaschen[25]) und mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach Ab-

[24]) A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. **385**, 53 (1911).

[25]) Die vollständige Entfernung des Phenylhydrazins vor der Destillation ist unbedingt erforderlich, um sekundäre Umsetzungen bei der erhöhten Temperatur zu vermeiden.

dampfen des Äthers lieferte die Destillation neben Ausgangsmaterial 15,5 g eines schwach gelblichen Öles vom Sdp. 155°/0,8, 195—197°/12, das beim Abkühlen erstarrte und sich aus Methanol umkristallisieren ließ. Farblose Kristalle, Schmp. 57, 5—58°.

$C_{10}H_6N_2Cl_4$ (295,99)	Ber.	C 40,58	H 2,04	N 9,47	Cl 47,92
	Gef.	» 40,80	» 2,16	» 9,35	Cl 47,62

1-Phenyl-3-trichlorvinyl-4,5-dichlor-pyrazol (XIIb)

Zu 29 g (0,1 Mol) Perchlor-pentadien-(1,4)-on-(3) (IIIb) in 150 ccm Äther wurden unter Rühren und Kühlen 21,6 g (0,2 Mol) Phenylhydrazin in 40 ccm Äther langsam zugetropft. Nach Stehen über Nacht und einstündigem Erwärmen auf 40° wurde wie zuvor aufgearbeitet. Neben 6,8 g IIIb vom Sdp. 120°/1 wurden 17,6 g eines dicken, fast farblosen Öles vom Sdp. 148°/0,45 erhalten.

$n_D^{20} = 1{,}6194$.

$C_{11}H_5N_2Cl_5$ (342,45)	Ber.	C 38,58	H 1,47	N 8,18
	Gef.	» 38,45	» 1,44	» 8,40

1,3-Diphenyl-4,5-dichlor-pyrazol (XIIe)

23,6 g (0,1 Mol) Trichlorvinyl-phenyl-keton[26]) (IIIe) in 100 ccm Äther wurden mit 21,6 g (0,2 Mol) Phenylhydrazin in 25 ccm Äther ohne besondere Kühlung vermischt. Die Lösung erwärmte sich nur schwach und begann langsam Hydrochlorid abzuscheiden. Da nach dem Stehen über Nacht nur wenig Salz abgeschieden war, wurde 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Der wie oben erhaltene Ätherrückstand lieferte 4,6 g eines gelben Öles vom Sdp. 190—195°/0,9, das schon im Kühler zu erstarren begann. Aus Methanol wurden farblose, feine, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 87—88° erhalten.

$C_{15}H_{10}N_2Cl_2$ (289,16)	Ber.	C 62,30	H 3,49	Cl 24,52
	Gef.	» 62,54	» 3,30	» 24,49

1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol (XIIf)

21,6 g Phenylhydrazin (0,2 Mol) wurden mit 13,9 g (0,1 Mol) β,β-Dichlorvinyl-methyl-keton[27]) (IIIf) in 70 ccm Eisessig vermischt, über Nacht stehen gelassen und 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther über $CaCl_2$ getrocknet und destilliert. Man erhielt 13,8 g farbloses Öl vom Sdp. 81°/0,04, $n_D^{20} = 1{,}5794$ statt $n_D^{18} = 1{,}5795$[28]).

$C_{10}H_9N_2Cl$ (192,65)	Ber.	C 62,34	H 4,71	Cl 14,54
	Gef.	» 62,77	» 4,88	» 14,04

1-p-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol[29])

4,5 g 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol (XIIf) wurden in 25 ccm konz. Schwefelsäure mit einer Mischung von 2 ccm konz. Salpetersäure und 3 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wurde anschließend $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Der ausgefallene voluminöse Niederschlag wurde zur Trennung von Mono- und Dinitro-Verbindung

---

[26]) H. J. Boeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **32**, 103 (1913).
[27]) I. Heilbron, E. R. H. Jones u. M. Julia, J. chem. Soc. **1949**, 1434.
[28]) N. A. Rosanow, J. russ. physiol. chem. Ges. **48**, 1221 (1916).
[29]) In Anlehnung an die Angaben von A. Michaelis u. H. Behn[18]).

zweimal in der Kälte mit konz. Salzsäure digeriert und die filtrierte Lösung mit Wasser verdünnt. Die dabei ausgeschiedene Mononitro-Verbindung wurde aus Methanol umkristallisiert. 2,1 g lange, seidige Nadeln vom Schmp. 101,5—102° anstatt 101° [18]).

1-Phenyl-3-dichlormethyl-4-chlor-pyrazol (XIIg)

43,2 g (0,4 Mol) Phenylhydrazin in 50 ccm Äther wurden unter Rühren und Eiskühlung zu 41,8 g (0,2 Mol) 1,2,4,4-Tetrachlor-buten-(1)-on-(3)[9]) (IIIg) in 200 ccm Äther langsam zugetropft. Die durch Stehen über Nacht und 2stündiges Erwärmen unter Rückfluß vervollständigte Umsetzung (Aufarbeitung siehe bei XIIa) lieferte 19,9 g eines farblosen, bei 131—136°/0,3 siedenden Öles, das nach Wiederholung der Destillation plötzlich erstarrte. Die farblosen Kristalle wurden aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 56°.

$C_{10}H_7N_2Cl_3$ (261,54)	Ber.	C 45,92	H 2,70	Cl 40,67
	Gef.	» 45,78	» 2,59	» 40,56

1-Phenyl-3-trichlormethyl-pyrazol (XIIh)

20,5 g (0,1 Mol) 1,4,4,4-Tetrachlor-buten-(1)-on-(3)[9]) (IIIh) wurden in 120 ccm Äther mit einer Lösung von 21,6 g (0,2 Mol) Phenylhydrazin in 25 ccm Äther langsam unter Kühlen und Rühren versetzt. Die Abscheidung von Phenylhydrazinhydrochlorid setzte unter schwacher Rotfärbung sofort ein und wurde durch Stehen über Nacht vervollständigt. Aufarbeitung wie bei XIIa. Nach 0,8 g Vorlauf (Ausgangsmaterial) wurden 16,0 g eines bei 145—147°/0,1 siedenden Öles erhalten, das bereits im Kühler zu erstarren begann. Nach Umkristallisieren aus Petroläther schmolzen die farblosen Blättchen bei 85—86°.

$C_{10}H_7N_2Cl_3$ (261,54)	Ber.	C 45,92	H 2,70	N 10,71
	Gef.	» 45,94	» 2,69	» 10,56

1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester

10 g 1-Phenyl-3-trichlormethyl-pyrazol (XIIh) wurden in Methanol durch kurzes Erhitzen zum Sieden gelöst. Beim Abkühlen schieden sich 6,1 g farblose Kristalle ab, die aus Methanol unter geringem Wasserzusatz umkristallisiert bei 74—75° anstatt bei 77° [19]) schmolzen.

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ (202,21)	Ber.	C 65,33	H 4,99	N 13,86
	Gef.	» 65,54	» 4,82	» 13,83

1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (XIIIa)

1,4 g 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester wurden in 20 ccm Methanol gelöst und mit 1,5 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser 8 Min. zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Dabei schieden sich 1,0 g farblose Nadeln ab, die aus Wasser umkristallisiert den Schmp. 145° besaßen statt 146° [19]).

1-Phenyl-4,5-dichlor-pyrazolon-(3) (XV)

0,1 Mol (36 g) Perchlor-penten-(1)-on-(3) (IIIc) wurden in 150 ccm Äther mit 0,2 Mol (21,6 g) Phenylhydrazin umgesetzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde noch eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist in Äther nur mäßig löslich. Der abgeschiedene Anteil wurde mit Äther und mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet (10,5 g). Aus Methanol erhält man schwach bräunliche Kristalle vom Zersp. 249—250°.

Weitere 7,5 g rohes Pyrazolon lassen sich aus der in der üblichen Weise aufbereiteten Ätherlösung gewinnen.

$C_9H_6ON_2Cl_2$ (229,07)	Ber.	C 47,19	H 2,64	N 12,23	Cl 30,96
	Gef.	» 47,42	» 2,85	» 12,49	» 30,57